

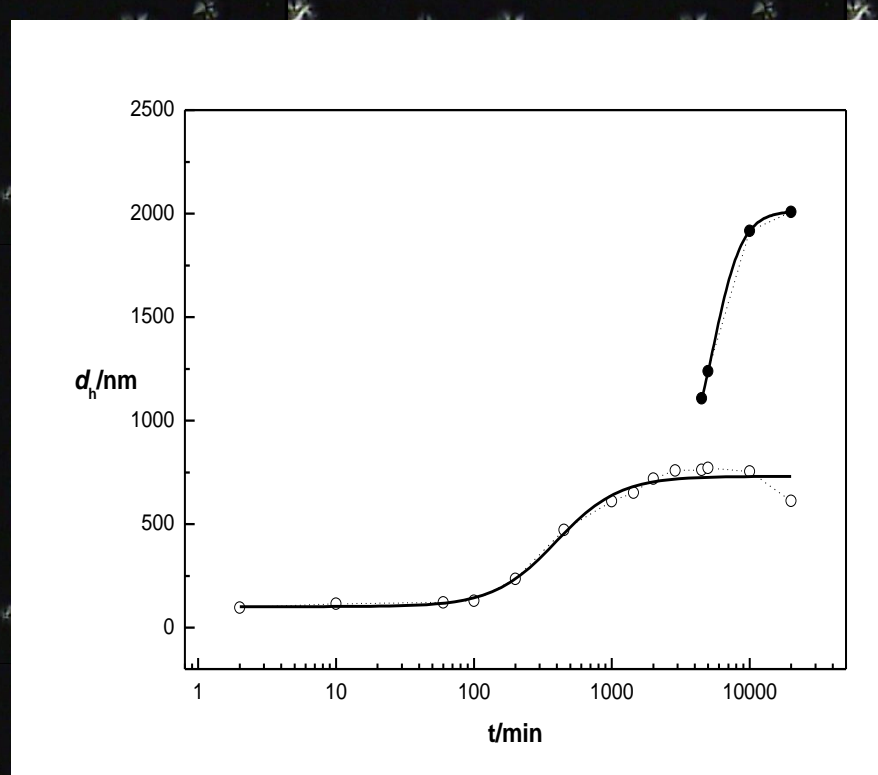
Mnogobrojne su supstance zagađivači koji dopijevaju u okoliš i u njima uzrokuju niz prolaznih ili trajnih promjena, ovisno o svojim kemijskim, fizikalnim te biološkim svojstvima, količini i načinu unosa u okoliš, kao i o svojstvima i uvjetima samog okoliša koji ih prima. Površinski aktivne tvari (PAT), kao sastavni dio mnogih komercijalnih proizvoda i tehnoloških postupaka, jedna su od najraširenijih grupa tvari koje opterećuju okoliš a obzirom na njihov visoki udio u raznim proizvodima i tehnologijama, kontinuiranost i količinu uporabe u svijetu, potrebno im je posvetiti posebnu pažnju s aspekta zaštite okoliša.

Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijevog klorida (DACI) i natrijevog dodecilbenzensulfonata (NaDBS)

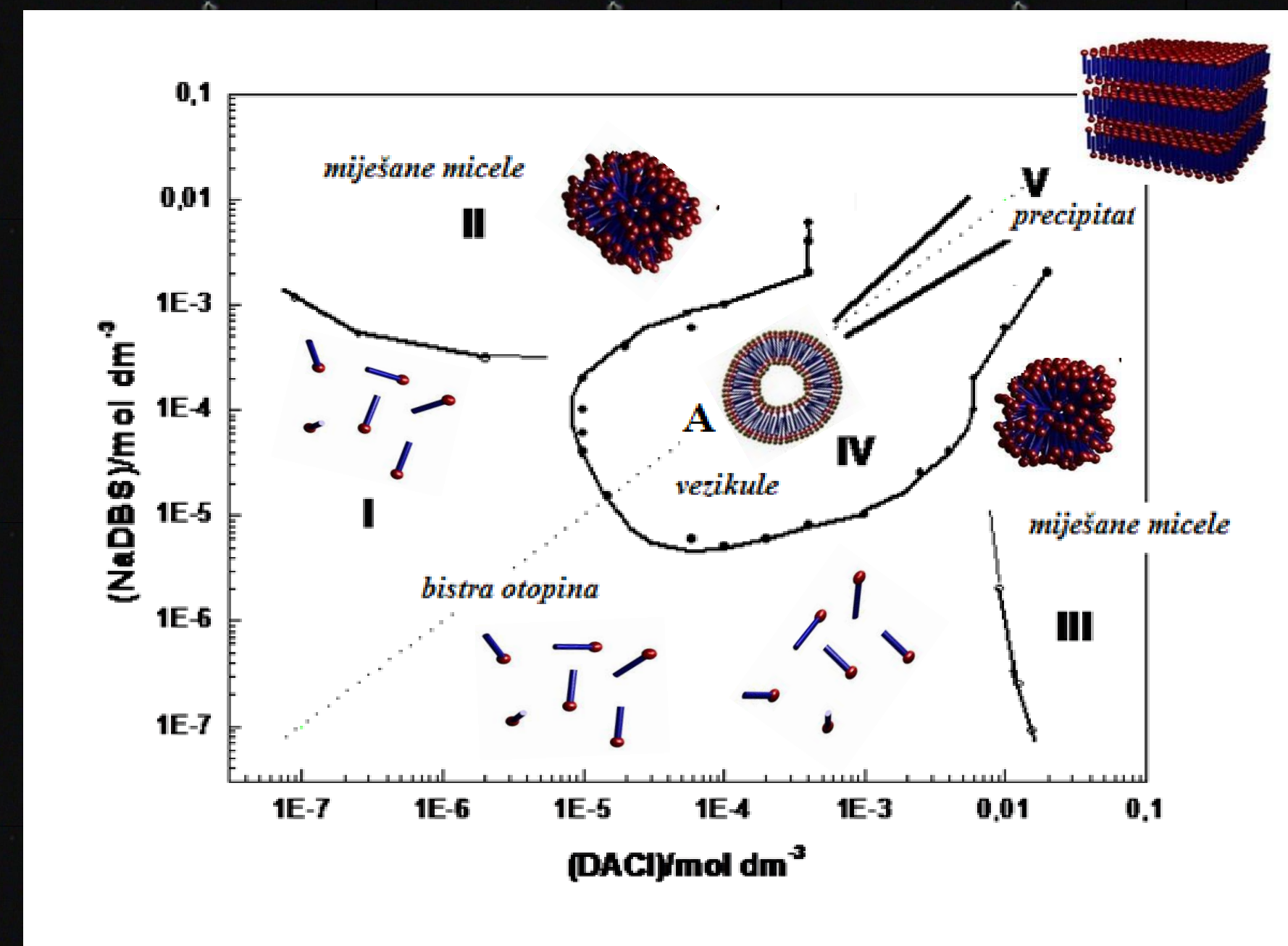
Za razliku od otopina pojedinih, čistih PAT, otopine smjese kationskih i anionskih PAT imaju značajno različita fizikalno-kemijska svojstva. Morfologija asocijata u vodenim otopinama takvih katanionskih smjese općenito zavisi o relativnim koncentracijama pojedinih PAT, ukupnoj koncentraciji PAT i njihovom molnom udjelu. Poznavajući precipitacijski dijagram određenog sustava, moguće je ciljanim koncentracijskim odabirom prirediti asocijat određenih svojstava i strukture. Prijelazi između pojedinih struktura su kontinuirani, tako da u nekim područjima koegzistira više struktura odn. faza. U takvim smjesama nastaju različiti tipovi miješanih micela, vezikula, kristalna kruta i tekuće-kristalna faza.

Sumarni prikaz rezultata ispitivanja sustava vodenih otopina smjese DACI i NaDBS, dobivenih mjerenjem površinske napetosti, γ , i električne provodnosti, κ , pri temperaturi od 303 K: cmc - kritična micelizacijska koncentracija, a_{min} - minimalna površina koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, Γ_{max} - maksimalna površinska koncentracija, α - stupanj asocijacije protuiona, P - kritični parametar pakiranja.

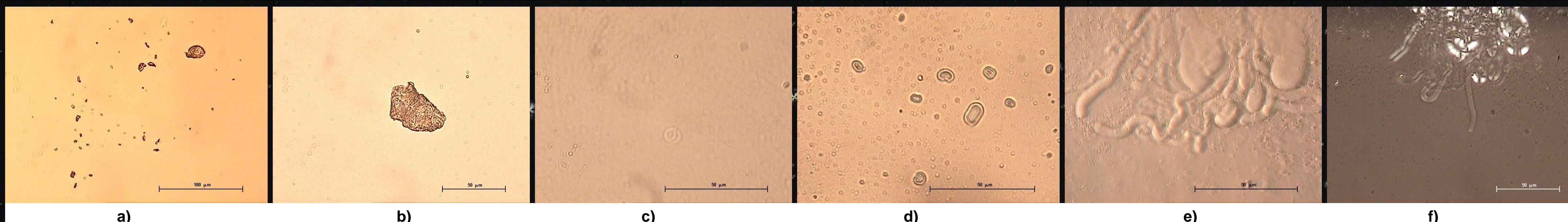
Sustav	γ				κ	
DACI+NaDBS	cmc	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$	a_{\min}	P	cmc	α
	/mol dm ⁻³	/mol m ⁻²	/nm ²		/mol dm ⁻³	
DACI = 2,5 · 10 ⁻⁷	1,25 · 10 ⁻²	3,11	0,53	0,40	1,25 · 10 ⁻²	0,39
DACI = 2,0 · 10 ⁻⁶	7,00 · 10 ⁻³	4,05	0,41	0,51	7,37 · 10 ⁻³	0,80
NaDBS = 2,5 · 10 ⁻⁷	6,00 · 10 ⁻⁴	7,25	0,23	0,91	6,67 · 10 ⁻⁴	0,79
NaDBS = 2,0 · 10 ⁻⁶	5,00 · 10 ⁻⁴	9,42	0,18	>1	5,54 · 10 ⁻⁴	0,80
DACI = NaDBS	3,25 · 10 ⁻⁶	5,13	0,32	0,66	3,00 · 10 ⁻⁶	0,64



Zavisnost prosječne veličine vezikula, d , nm, u ekvivalentnoj otopini NaDBS i DACI, odgovara točki A u precipitacijskom dijagramu, pri koncentraciji od $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} svake od komponenata. Prva populacija manjih (○) i druga populacija većih (●) vezikula.



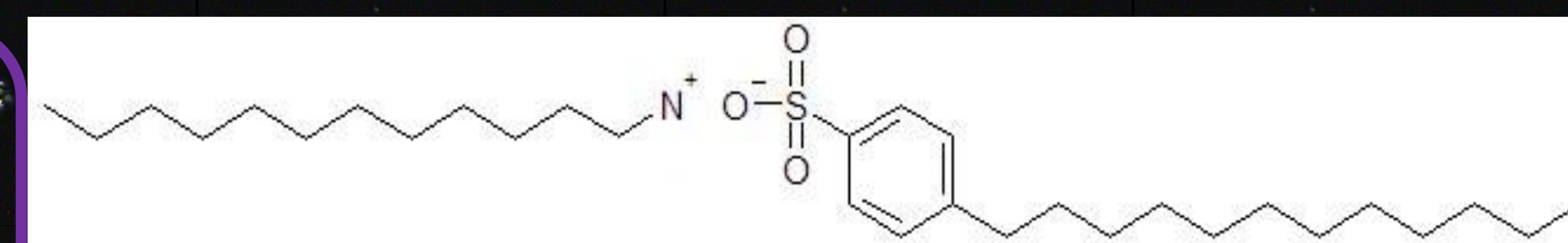
Precipitacijski dijagram sustava dodecilamonijevog klorida, DACI, i natrijevog dodecilbenzensulfonata, NaDBS, pri 303 K, sustav je staren 24 h. Koncentracijska područja I, II i III su bistra područja. Područje IV omeđeno linijom s punim krugom (●) označava granicu između bistrog i mutnog područja (mutnoća potječe od samo djelomičnog taloženja i prisutnih vezikula), linije s praznim krugom (○) odnose se na promjene cmc dotične PAT u suvišku - vrijednosti su dobivene mjerenjem električne provodnosti i predstavljaju područja miješanih micela ispitivanih komponenti. Područje III predstavlja područje miješanih micela, koje su u suvišku DACI i stoga nose pozitivan naboj, a miješane micelle u području II pripremljene u suvišku NaDBS i nosioci su negativnog naboja. Puna debela linija omeđuje područje taloženja V, a linija točka-crta jest linija ekvivalencije. Točkom A (●) u području IV označen je dodatno ispitivan uzorak vezikula.



Mikrofotografije vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata, na 303 K. Vrijeme starenja sustava iznosi 1 h. Slika f) snimljena je pod polariziranim svjetlom, a ostale (a-e) pod faznim kontrastom. Uočava se sljedeći obrazac: a) i b) pri ekvivalentnom odnosu kationske i anionske PAT, pri koncentracijama iznad $2 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} detektira se stvaranje rijetkog taloga, ali i prisutnost rijetkih i malih vezikula (područje IV); c) blagi suvišak NaDBS uz sferične vezikule omogućuje i stvaranje većih planarnih lamelnih oblika koje imaju tendenciju zaokruživanja u velike multilamelne vezikule (područje IV u suvišku NaDBS); d) u nešto koncentriranijim uvjetima, suvišak DACI uzrokuje formiranje manjih sferičnih i velikih multilamelnih vezikula, kao nepravilnih i manje stabilnih vezikula (područje V u suvišku DACI); područje IV u suvišku NaDBS; e) značajnije povišenje koncentracija komponenata dovodi do navedenog stvaranja cjevastih oblika, uz poneku sitnu sferičnu vezikulu, a koje predstavljaju vezikularne agregate spontano odvojene od navedenih dvoslojeva (ekvivalencija, područje V); f) postepena vremenska transformacija takvih struktura djelomično dovodi do stvaranja taloga (ekvivalencija, područje V).

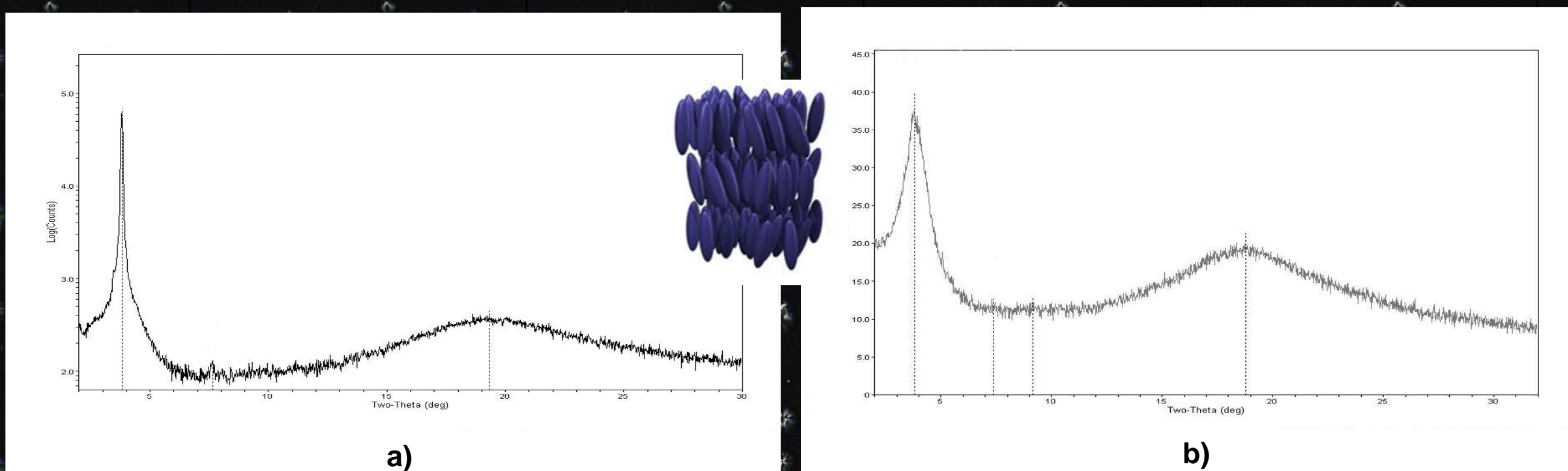
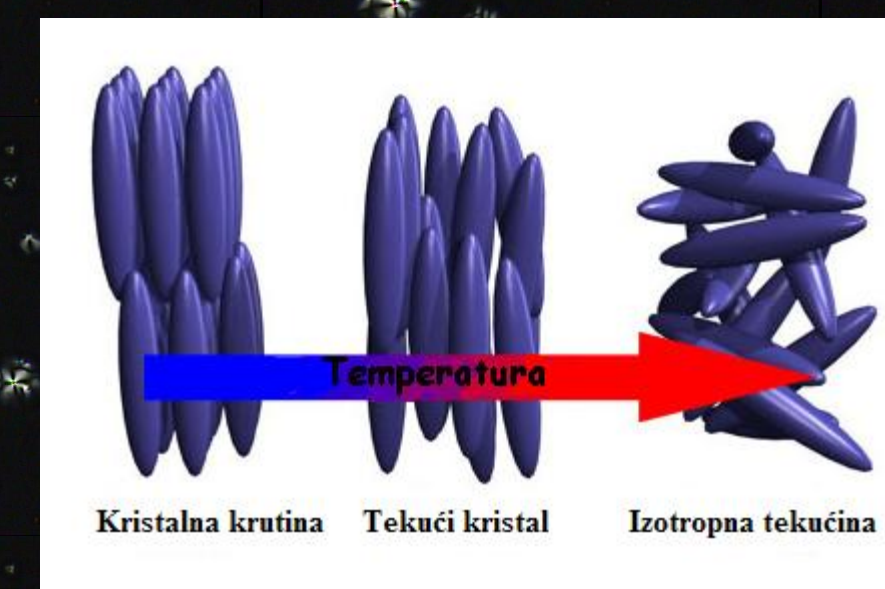
Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodecilamonijevog dodecilbenzensulfonata, DA-DBS

Katanionska PAT dodecilamonijev dodecilbenzensulfonat, DA-DBS, $C_{12}H_{25}NH_3SO_3H_{29}C_{18}$, dobivena je taloženjem dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata u skladu s precipitacijskim dijagramom, pri $c_{DACI}/mol\ dm^{-3} = c_{NaDBS}/mol\ dm^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-3}$, prema reakciji:



Strukturna formula katanionskog DA-DBS.

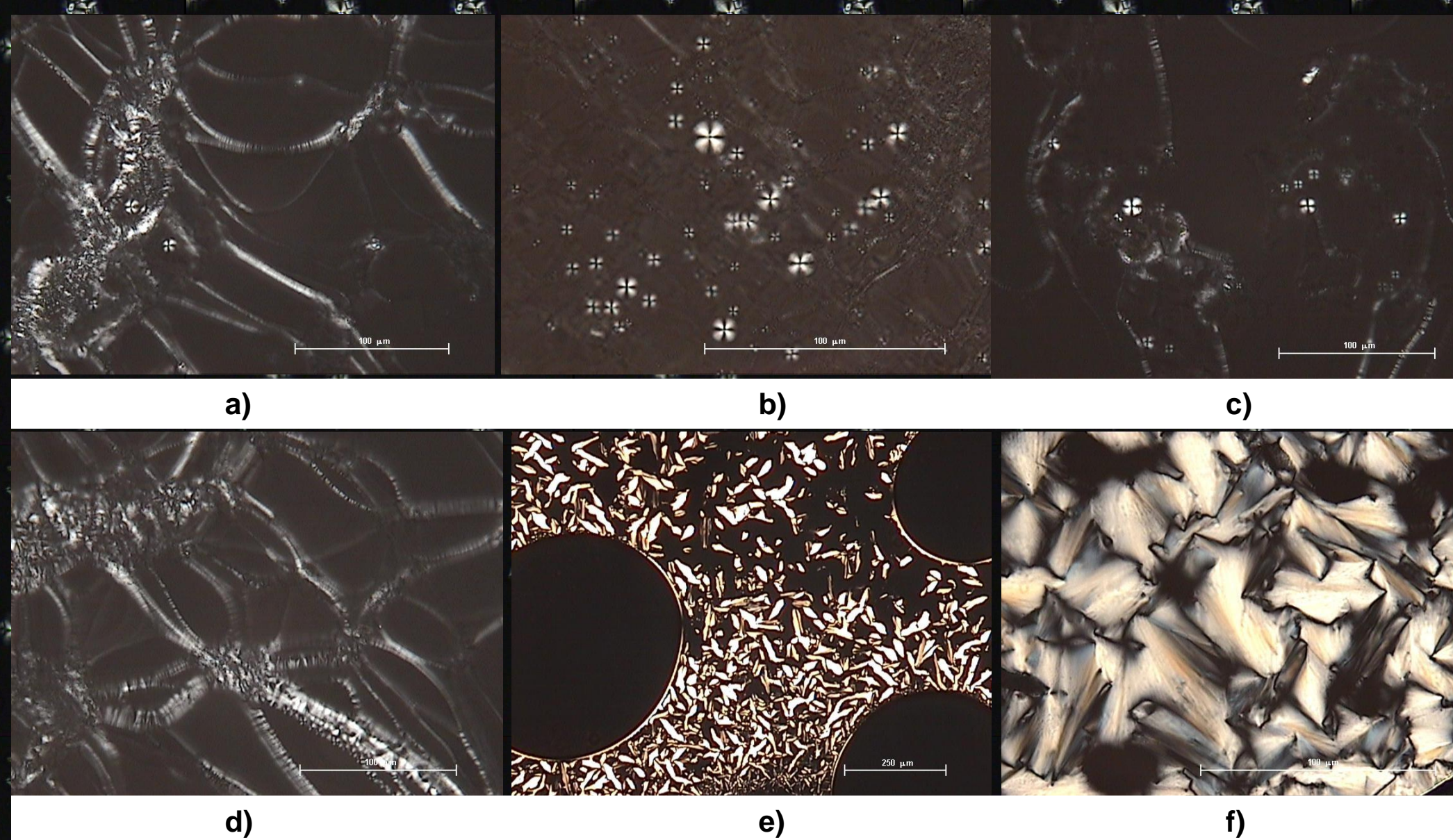
Većina PAT povišenjem temperature podliježe polimorfnim prijelazima, a umjesto direktnog prijelaza taljenjem, iz 3-D uređenosti kristalne rešetke u nered koji odgovara izotropnoj tekućini, prijelazi red- nered događaju se kroz jednu ili više mezofaza, odnosno tekuće kristalnim fazama. U slučaju DA-DBS, spoj je u širokom temperaturnom intervalu ali i na sobnoj temperaturi okarakteriziran kao enantiotropni smektički tekući kristal.



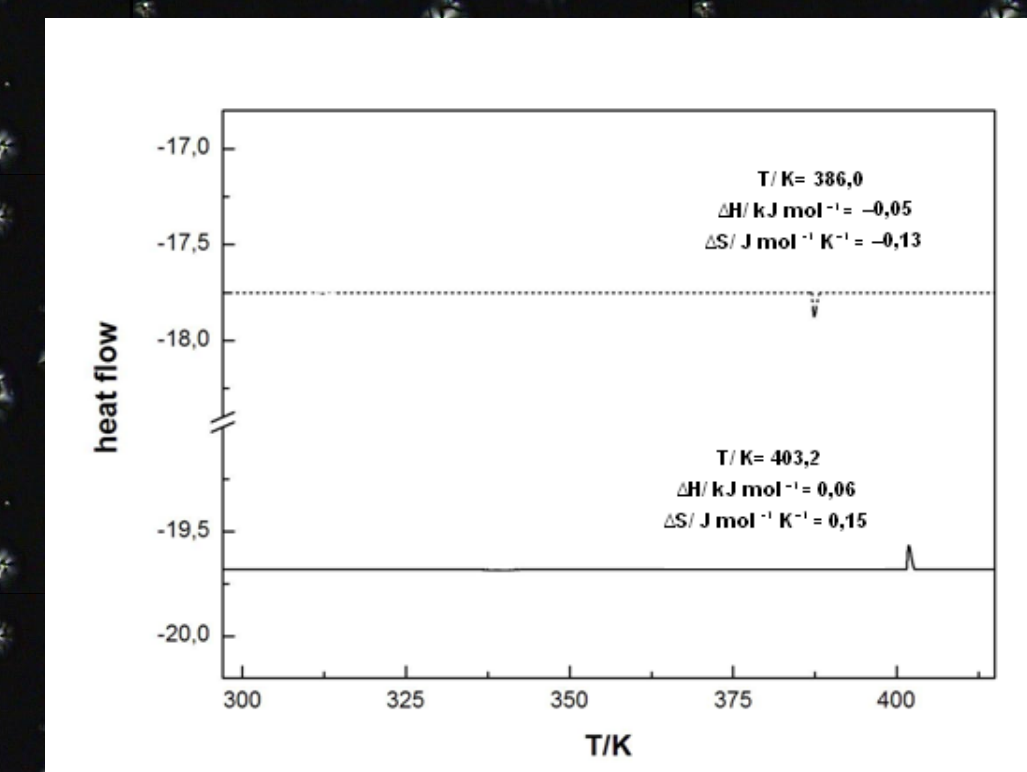
Difraktogrami DA-DBS na a) 300 K i b) 383 K. Iz difraktograma DA-DBS je vidljivo da je ispitivani uzorak slabo uređen. Na to upućuje izrazita širina difrakcijskih maksimuma uzorka, kao i činjenica da je pri višim kutovima nemoguće identificirati nove pikove. Pojava je izrazitija pri višoj temperaturi, prije izotropizacije, na što ukazuje i veći udio, zagrijavanjem postepeno amorfiziranog materijala (viša bazna linija). Izraženi amorfni maksimum pri $2\theta \approx 20^\circ$, odn. $d \approx 4,5$ Å, karakterističan je za neuređene prafinske konformacije i upućuje na neuređenost alkilnih lanaca DA-DBS unutar lamelne slagaline.

Međuplošni razmaci, $d/\text{Å}$, relativni intenziteti, I_{rel} i Millerovi indeksi, 001, uzorka DA-DBS snimljenog na 27°C i 110°C . DA-DBS je lamelni LC, tj. njegova struktura odgovara smektičkom LC, s difrakcijskim maksimumima u omjeru 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 : 1/5.

T/K = 300			T/K = 383		
d/Å	I _{rel}	00l	d/Å	I _{rel}	00l
23,00	100	001	23,12	100	001
11,53	7	002	12,00	7	002
4,59	21	005	9,64	8	
			4,72	43	005



Mikrofotografije uzorka DA-DBS snimljene u polariziranom svjetlu, na različitim temperaturama tijekom grijanja (a) 298 K i b) 388 K, te tijekom hlađenja c) 388 K, d) 388 K. Slike e) i f) snimljene su nakon čuvanja uzorka 48 sati na 263 K. Lamelna faza s tzv. lancima i djelinama vidljiva je i tijekom grijanja i hlađenja uzorka, dok sniženje temperature omogućuje kristalizaciju. Veličina objekta odgovara odgovarajućoj veličini skale.



DSC krivulja dodecilamonijevog dodecilbenzensulfata tijekom procesa grijanja (puna linija) i hlađenja (crtkana linija). DSC mjerenja DA-DBS uzorka ukazuju na samo jedan izrazito slabi pik pri grijanju, te pik približno istog intenziteta i na nešto nižoj temperaturi pri hlađenju. Izrazito niske vrijednosti promjene entalpije karakteristične su za prijelaze raznih smektičkih faza u izotropnu i obratno.

Veliko hvala mojoj mentorici dr.sc. Vlasti Tomašić na pomoći i savjetima tijekom izrade postera, te nesebičnom pružanju širokog spektra znanja tijekom mog rada na Institutu „Ruđer Bošković“.